

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07028237 A**(43) Date of publication of application: **31 . 01 . 95**

(51) Int. Cl

G03F 7/029
C08F 20/18
C08K 5/372
G03F 7/004
G03F 7/039
G03F 7/20
G03F 7/20
H01L 21/027

(21) Application number: **05174532**(22) Date of filing: **14 . 07 . 93**(71) Applicant: **NEC CORP**

(72) Inventor: **NAKANO KAICHIRO**
MAEDA KATSUMI
IWASA SHIGEYUKI
HASEGAWA ETSUO

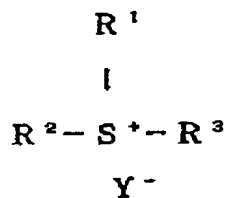
(54) **PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR**
EXPOSURE WITH FAR ULTRAVIOLET RAY

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a resist material having high transparency for far UV rays of <220nm wavelength and high photoreaction efficiency and to enable formation of a pattern by using this resist material by using a specified compsn. containing an alkylsulfonium salt compd. and patterning with irradiation of light.

CONSTITUTION: This photosensitive resin compsn. contains an alkylsulfonium salt expressed by formula. In formula, R¹ and R² are straight-chain, branched or cyclic alkyl groups of 1-8 carbon number, R³ is a straight-chain, branched, or cyclic alkyl group of 1-8 carbon number, 2-oxocyclic alkyl group of 5-7 carbon number, or 2-oxo straight-chain or branched alkyl group of 3-8 carbon number, and Y⁻ is a counter ion. By using this photosensitive resin compsn., a good square fine pattern can be formed in high sensitivity with good resolution by using an ArF excimer laser as the exposure light.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-28237

(43)公開日 平成7年(1995)1月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/029				
C 0 8 F 20/18	MMG			
C 0 8 K 5/372	K B S	7242-4 J		
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-174532

(22)出願日 平成5年(1993)7月14日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 中野 嘉一郎
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 前田 勝美
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 岩佐 繁之
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

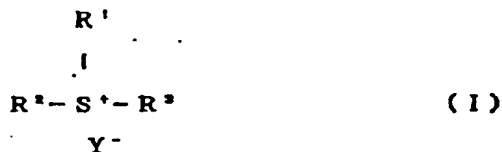
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 遠紫外線露光用感光性樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 下記一般式(1)に示すアルキルスルホニウム塩(R¹およびR²は炭素数1ないし8の直鎖状、分枝状、又は環状アルキル基、R³は炭素数1ないし8の直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、炭素数5ないし7の2-オキシ環状アルキル基、あるいは炭素数3ないし8の2-オキシ直鎖状または分枝状アルキル基、Y⁻は対イオン)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。および当該感光性樹脂組成物の薄膜を基板上に形成し、波長が220nm以下の光を露光光とすることで微細パターンを得ることを特徴とするパターン形成方法。

状の良い微細パターンを形成することから、遠紫外線、例えばArFエキシマレーザ(193.3nm)露光用化学増幅型レジストとして有用である。



【効果】 本発明の感光性樹脂組成物は、波長が220nm以下の遠紫外光に対し高透明性を有し、高感度で形

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式（I）で表されるアルキル
スルホニウム塩を含有することを特徴とする感光性樹脂*



（ただし、 R^1 および R^2 は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、 R^3 は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、2-オキシ環状アルキル基、あるいは2-オキシ直鎖状または分枝状アルキル基、 Y^- は対イオンを表す。）

【請求項2】 R^1 および R^2 は炭素数1ないし8の直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、 R^3 は炭素数1ないし8の直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、炭素数5ないし7の2-オキシ環状アルキル基、あるいは炭素数3ないし8の2-オキシ直鎖状または分枝状アルキル基である請求項1記載のアルキルスルホニウム塩を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項3】 Y^- で表される対イオンが BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- あるいは $CF_3SO_3^-$ である請求項1ないし請求項2記載のアルキルスルホニウム塩を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項4】 基板上に請求項1記載の感光性樹脂組成物を使用して薄膜を形成し、220nm以下の波長の光で露光、現像過程を経てパターンニングをおこなうことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 露光光がArFエキシマレーザ光であることを特徴とする請求項4記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関するものであり、さらに詳しく言えば、波長が220nm以下の遠紫外線を露光光とする場合に好適な感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法である。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子や集積回路などの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスの高密度、高集積化の要求が高まっている。このため、パターンの微細化を実現するためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。

【0003】 パターンの微細化を図る方法の一つは、フォトレジストのパターン形成の際に使用される露光光の波長を短くする方法である。一般に、光学系の解像度

（線幅） R はレイリーの式、 $R = k \cdot \lambda / NA$ （ここで

*組成物。

【化1】

λ は露光光源の波長、 NA はレンズの開口数、 k はプロセスファクター）で表すことができる。この式から、より高解像度を達成する、すなわち R の値を小さくするためにはリソグラフィーにおける露光光の波長 λ を短くすれば良い事がわかる。たとえば64Mまでの集積度のDRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー）の製造には、最小パターン寸法0.35 μ mラインアンドスペースの解像度が要求され、現在まで高圧水銀灯のg線（438nm）、i線（365nm）が光源として使用されてきた。しかしさらに微細な加工技術が必要とする256M（加工寸法が0.25 μ m以下）以上の集積度を持つDRAMの製造においては、エキシマレーザ（KrF：248nm、KrCl：222nm、ArF：193nm、F₂：157nm）などのより短波長の光（ディープUV光、遠紫外光）の利用が有効であると考えられており（上野 巧、岩柳隆夫、野々垣三郎、伊藤 洋、C. Grant Wilson共著、

「短波長フォトレジスト材料—ULSIに向けた微細加工—」、ぶんしん出版、1988年）、現在ではKrFリソグラフィーが盛んに研究されている。

【0004】 またフォトレジストに関しては、従来の単層レジストに代わり多層（2層、あるいは3層）レジスト法の利用による高集積化の方法が検討されている。2層レジストとしては、例えばジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー（Journal of Vacuum Science and Technology）B3巻、306頁～309頁（1985年）に記載されているウィルキンス（Wilkins）らの報告（シリル化したノボラック樹脂を上層に用いた2層レジスト）が挙げられる。

【0005】 さらに、微細加工に用いられるレジスト材料には、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化の要求も高まってきている。これは、光源であるエキシマレーザのガス寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価であるなどの理由から、レーザのコストパフォーマンスの向上を実現する必要があるからである。レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストの開発が、KrFエキシマレーザ用レジストとして詳細に検討されている【例えば、ヒロシ イトー、C. グラント ウィルソン（Grant Wilson）、アメリカン・ケミカル・ソサ

イアティ・シンポジウム・シリーズ (American Chemical Society Symposium Series) 242巻、11頁～23頁 (1984年)]。光酸発生剤とは、光照射により酸を発生させる物質である。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分の光酸発生剤が生成するプロトン酸を、露光後の加熱処理によりレジスト固相内を移動させ、当該酸によりレジスト樹脂などの化学変化を触媒反応的に数百倍～数千倍にも増幅させることである。このようにして光反応効率 (一光子あたりの反応) が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在使用される光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー (Journal of the Organic Chemistry) 43巻、15号、3055頁～3058頁 (1978年) に記載されているJ. V. クリベロ (J. V. Crivello) らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体や、2、6-ジニトロベンジルエステル類 [O. ナラマス (O. Nalamasu) ら、SPIEプロシーディング、1262巻、32頁 (1990年)]、1、2、3-トリ (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン [タクミウエノら、プロシーディング・オブ・PME' 89、講談社、413～424頁 (1990年)] などが報告されている。

【0006】現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型であり、露光光源の短波長化に対応した高感度材料の開発には、化学増幅機構の採用が必須となっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】現在一般的なKrFエキシマレーザ露光用化学増幅型レジストは、膜厚1 μ mあたりの透過率が60%以上であり、レジストにおいては、パターン解像には露光波長における透過率が重要である。

【0008】しかし、現在広く用いられているg線、i線あるいはKrFエキシマレーザ露光用の単層化学増幅型レジストを220nmより短波長の露光光、たとえばArFエキシマレーザ (193nm) で露光する場合、レジストによる露光光の吸収が極めて強いいためパターンが解像できないことが一般的である。すなわち0.7～1.0 μ m付近の膜厚を持つ単層レジストの、露光光入射側の表面近傍で大部分の光が吸収されてしまい、基板に近いレジスト部位には光がほとんど到達し得ない。このため、基板近傍の感光部位はほとんど感光せずパターンが分離しないという問題が起こる。このため、現在KrFの次世代の光源と予想されているArFエキシマレーザを光源とするリソグラフィにおいては、現行のレジストが全くパターンを解像しない。先に述べた、化学増幅型レジストの含有成分であるクリベロらのトリフェニルスルホニウム塩誘導体をはじめとする光酸発生剤

は、いずれもその構造に芳香環を有しているため220nm以下の光を強く吸収する。このため、上述の理由から現行の光酸発生剤は、より高解像性が期待できる220nm以下の波長の光を露光光とした化学増幅型レジストには利用できない。

【0009】また同様に、レジストにおけるベースの高分子化合物に関しても光酸発生剤と同様の問題がある。現行のi線用レジストのほとんどに使用されている高分子化合物のノボラック樹脂、あるいは現在KrFエキシマレーザ露光用化学増幅型レジストのベース高分子として多用されているポリ (p-ビニルフェノール) はいずれもその分子構造中に芳香環を持つ。これは半導体製造工程におけるパターン形成後のプロセスであるドライエッチング工程にレジストの樹脂が充分耐性を示すためには、樹脂の分子構造中に強固な結合である不飽和結合を多く含む必要があるからである。このため芳香環はその目的を充分満たす必要不可欠な構造として、レジスト用高分子化合物に用いられてきた。先にも述べたが、微細加工への要求寸法が小さくなり現在盛んに検討されている、i線より短波長である光源のKrF用レジストには、248nmに強い吸収を持つノボラック樹脂に変わりポリ (p-ビニルフェノール) が多用されるようになった。しかしこの樹脂はKrFエキシマレーザ (248nm) に対しては透明 (膜厚が1 μ mのとき透過率は約70%) であるが、その構造中に芳香環を含むためそれよりさらに短波長領域では強い吸収をもつ。このため上記理由と同様にして、KrFよりさらに短波長、詳しく言えば220nm以下の波長の光を露光光としたリソグラフィ用のレジストには利用できない。220nm以下の波長領域で透明である樹脂としてはメタクリル系の樹脂、例えばポリ (メチルメタクリレート) などがあ

る。この様に芳香環をその樹脂構造より取り除くことで220nm以下の光に透明性を示す高分子化合物となり得るが、さきにも述べたドライエッチング工程に耐え得る性状は得られず、結果としてやはりレジストとしては利用できない。この問題を解決する試みとして、脂環族高分子を用いたレジストが報告されている。【武智ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology) 、5巻 (3号) 、439頁～446頁 (1992年)]。すなわち193nmに対し透明性を持ちなおかつドライエッチング耐性を持つ高分子化合物として、脂環族高分子であるポリ (アダマンチルメタクリレート) とポリ (tert-ブチルメタクリレート) の共重合体が提案されている。

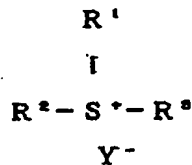
【0010】このようにして220nm以下の波長におけるリソグラフィ用の高分子化合物に関しては件数が少ないものの報告例があるが、これら高分子化合物と組み合わせる事が可能な、レーザのコストパフォーマンス

ス向上に必須である化学増幅作用の発現に必要な不可欠な光酸発生剤を開発した報告例はほとんどない。

【0011】この分野での現在の技術的課題の一つは、220nm以下の遠紫外光に対して透明性が高く、かつ光反応効率（光酸発生効率）が高い光酸発生剤をもちいた化学増幅型のレジスト材料を開発し、それをを用いたパターンを形成する方法を開発することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】 発明者は鋭意研究の結 *



【0015】ただし、一般式(I)において、 R^1 および R^2 は炭素数1ないし8の直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基（より具体的には、 R^1 および R^2 は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基あるいはシクロヘキシルメチル基など）を表す。 R^3 は炭素数1ないし8の直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、または炭素数5ないし7の2-オキソ環状アルキル基（より具体的には、 R^3 はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基あるいは2-オキソシクロヘプチル基など）、あるいは、炭素数3ないし8の2-オキソ直鎖状あるいは分枝状アルキル基（より具体的には、2-メチル-2-オキソエチル基、2-エチル-2-オキソエチル基、2-イソプロピル-2-オキソエチル基あるいは2-ヘキシル-2-オキソエチル基など）が好適に用いられる。

【0016】 R^1 および R^2 としては上記の基が有効であるが、特に優れた熱安定性（分解開始温度が高い）および高い融点という特性面からは R^1 および R^2 の少なくとも一方が環状のアルキル基であることがより好ましい。

【0017】 R^3 としては上記の基が有効であるが、特に高い光反応効率（光酸発生効率）という特性面からは2-オキソ直鎖状、2-オキソ分枝状あるいは2-オキソ環状アルキル基がより好ましい。

【0018】 Y^- で表される対イオンとしては、 BF_4

*果、上記技術的課題は、以下に開示する構造のアルキルスルホニウム塩化合物を含有成分とする感光性樹脂組成物および該感光性樹脂組成物を使用し光照射によってパターンニングを行うことにより解決されることを見出し本発明に至った。

【0013】本発明の構成要素であるアルキルスルホニウム塩化合物は、下記一般式(I)で表される。

【0014】

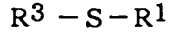
【化2】

(I)

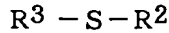
- (テトラフルオロボラート イオン)、 AsF_6^- (ヘキサフルオロアルセナート イオン)、 SbF_6^- (ヘキサフルオロアンチモナート イオン)、 PF_6^- (ヘキサフルオロホスファートイオン)、 $CF_3SO_3^-$ (トリフルオロメタンスルホナート イオン)、 Cl^- (塩素イオン)、 Br^- (臭素イオン) あるいは I^- (ヨ素イオン)、 $CH_3SO_3^-$ (メタンスルホナート イオン) 等が挙げられる。集積回路製造プロセスにおける不純イオン混入の抑制あるいはレジストパターン作製工程において適用されるポストエクスポージャーバイク (post exposure bake) 加熱処理におけるプロトン酸のレジストからの飛散・消失の抑制などの観点から、これらの対イオンのうち、 BF_4^- (テトラフルオロボラート イオン)、 AsF_6^- (ヘキサフルオロアルセナート イオン)、 SbF_6^- (ヘキサフルオロアンチモナート イオン)、 PF_6^- (ヘキサフルオロホスファート イオン)、 $CF_3SO_3^-$ (トリフルオロメタンスルホナート イオン) がより好ましい。

【0019】本発明のアルキルスルホニウム塩誘導体は、例えばジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society) 108巻(7号)、1579頁〜1585頁(1986年)に記載されているスルホニウム塩に関するディー・エヌ・ケヴィル (D. N. Kevill) らの方法を応用して製造出来る。すなわち、一般式(II)また(III)で表されるスルフィド誘導体の例えばニトロメタン溶液に一般式(IV)また(V)で表されるハロゲン化アルキルを過剰量[スルフィド誘導体に対し2ないし100倍モル(より好ましくは5ないし20倍モル)]を加え、室温で0.5〜5時間(好ましくは1〜2時間)反応する。その後、スルフィド誘導体に対し等モル量の一般式(VI)で表される有機酸金属塩をニトロメタンに溶解した溶液を添加後、さらに室温ないし50℃で3

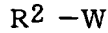
ないし24時間反応する。その後、不溶性金属塩をろ別し、ろ液を濃縮後、多量のジエチルエーテルなどの貧溶剤中に注下再沈する。得られた沈澱を適当な溶剤（エチルセルソルブアセテートなど）から再結晶することによ*



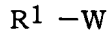
(式中 R^1 、 R^3 は前記に同じ)



(式中 R^2 、 R^3 は前記に同じ)



(式中 R^2 は前記に同じ、 W は沃素、臭素等のハロゲン原子)



(式中 R^1 、 W は前記に同じ)



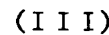
(式中、 M^+ は K^+ 、 Na^+ 、あるいは Ag^+ 、 Y^- は前記に同じ)

KrFエキシマレーザリソグラフィ用に開発された光酸発生剤〔クリベロらの上記文献記載のトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート（以後TPSと略す）〕は220nm以下の遠紫外線領域で極めて強い光吸収性を有するためArFエキシマレーザリソグラフィ用レジストの構成成分としては使用できない。このTPSと比較した場合、本発明に記載した上記のスルホニウム塩誘導体はいずれも185、5ないし220nmの遠紫外領域の光吸収が著しく少なく、露光光に対する透明性という点ではArFエキシマレーザリソグラフィ用レジストの構成成分として使用できることが明らかである。

【0021】本発明の感光性樹脂組成物の構成成分（構成要素）は、本発明に記載されたアルキルスルホニウム塩化合物、高分子化合物、溶媒である。

【0022】一般式（I）で表されるアルキルスルホニウム塩を含有することを特徴とする本発明の感光性樹脂組成物においては、一般式（I）で表されるアルキルス※

*り目的とするアルキルスルホニウム塩誘導体〔一般式（I）〕が得られる。
【0020】

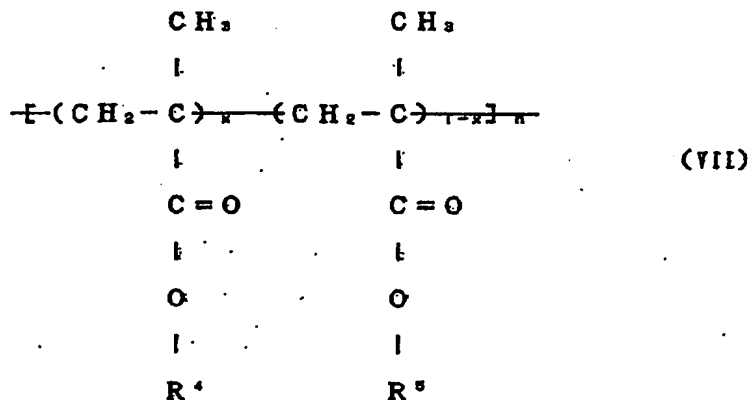


※ルホニウム塩化合物は単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いても良い。本発明における感光性樹脂組成物においては、一般式（I）で表されるアルキルスルホニウム塩化合物の含有率は、それ自身を含む全固形分100重量部に対して通常0、1ないし40重量部、好ましくは1ないし25重量部である。この含有率が0、1重量部未満では本発明の感度が著しく低下し、パターンの形成が困難である。また40重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後には残さ（スカム）が発生し易くなるなどの問題が生ずる。

【0023】本発明の構成要素である高分子化合物は、220nm以下の遠紫外線領域において高透明性であり、且つ官能基および酸に対して不安定な基を有する高分子を適当に設定して使用することができる。即ち、例えば一般式（V I I）により表される高分子化合物を用いることが出来る。

【0024】

【化3】



【0025】〔上式において、 n は5ないし1000（より好ましくは10ないし200）の正の整数、 R^4 は表1に示したような、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基、

シクロヘキシル基、ノルボルニル基あるいはアダマンチル基、 R^5 は $tert$ -ブチル基、メチル基、エチル基、プロピル基、テトラヒドロピラニル基あるいは3-オキシシクロヘキシル基、 x は0、1ないし1（より好まし

くは0. 2ないし0. 7)を表す。]

【0026】

*【表1】

*

R ⁴	基の化学構造式
トリシクロデカニル基	
ジシクロペンテニル基	
ジシクロペンテニルオキシエチル基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$
シクロヘキシル基	
ノルボニル基	
アダマンチル基	

【0027】さらには上式(VII)をその構成要素として複数含む高分子化合物混合物も使用することができる。

【0028】本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物とアルキルスルホニウム塩等からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0029】また本発明の感光性樹脂組成物の「基本的

な」構成成分は、上記のアルキルスルホニウム塩化合物、高分子化合物、溶媒であるが、必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料、架橋剤などの他の成分を添加しても構わない。

【0030】また、本発明を用いて微細パターンの形成をおこなう場合の現像液としては、本発明で使用する高分子化合物の溶解性に応じて適当な有機溶媒、またはその混合溶媒、あるいは適度な濃度のアルカリ溶液あるいはアルカリ水溶液を選択すれば良い。使用される有機溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる。また、使用されるアルカリ溶液としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類や、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、などの有機アミン類、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アンモニウム塩などを含む溶液あるいは水溶液が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0031】

【作用】本発明の作用について説明する。まず本発明で

11

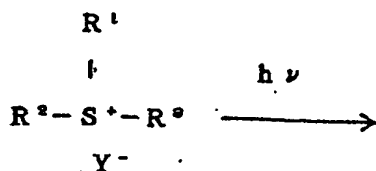
12

ある感光性樹脂組成物の塗布膜を形成し、ArFエキシマレーザ等の遠紫外線で露光すると、塗布膜の露光部に含有されている一般式(I)で指定した化合物が、下記*

*式(VIII)にしたがって酸を発生する。

【0032】

【化4】



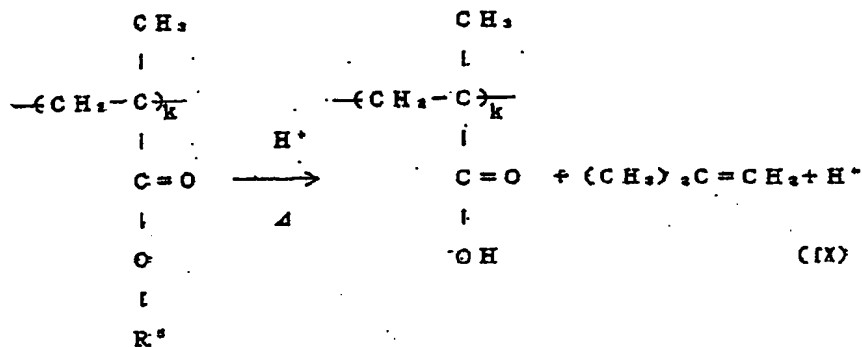
(酸)

【0033】(式中R¹、R²およびR³は前記に同じ。)本発明において、例えば式(VII)(このときR⁵はtert-ブチル基)で示した樹脂を用いたとき、光照射により発生したプロトン酸は下記式(IX)の反応式に従って樹脂のtert-ブチルオキシ基の化※

※学変化を引き起こし、カルボン酸基、2-ブテンを生成し、結局、レジストの溶解性の変化を誘起する。

【0034】

【化5】



【0035】露光に引き続く加熱処理(ポストエクスポージャバイク)を所定温度でおこなうと、この脱保護基反応が触媒反応的に起こり、感度の増幅が起こる。この反応により官能基が水酸基に変化した樹脂はアルカリ可溶性となるため、アルカリ性の現像液を使用することにより樹脂が溶け出し、結果として露光部が溶けてポジ型のパターンを形成する。

【0036】実施例に示すように、上記のアルキルスルホニウム塩に遠紫外光であるArFエキシマレーザ(波長193nm)を照射すると、プロトン酸が発生することを確認した。

【0037】そしてさらに、実現例で示すように本発明の感光性樹脂組成物を用いると、例えばArFエキシマレーザを露光光とした解像実験において良好な矩形形状の微細パターンが高感度で形成されることを確認した。

【0038】すなわち、本発明で得られるアルキルスルホニウム塩誘導体を構成成分として含有する感光性樹脂

組成物は、220nm以下の遠紫外線を露光光としたリソグラフィーにおいて、微細パターン形成用フォトリソグロストとして利用できる。

【0039】

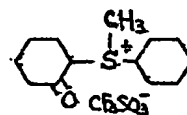
【実施例】次に実施例、参考例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【0040】(実施例1)

シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホネートの合成

【0041】

【化6】



【0042】以下の合成操作はイエローランプ下で実施

した。

【0043】ナス型フラスコ(300ml用)中で、2-(シクロヘキシルメルカプト)シクロヘキサノン10.0g(41.1mmol)をニトロメタン30mlに溶解し、テフロン製攪拌子/マグネチックスターラーで攪拌した。そこにヨウ化メチル54g(380mmol)を滴下ロートを用い加え、滴下後室温で1時間攪拌した。次にトリフルオロメタンスルホン酸銀12.1g(41.1mmol)をニトロメタン200mlに溶解したものを滴下ロートを用い徐々に滴下した。15時間攪拌後、析出したヨウ化銀を濾別し、ニトロメタン溶液を20mlまで濃縮した。それをジエチルエーテル200ml中に加えた。析出した結晶をジエチルエーテルで数回洗浄した後、残渣をエチルセルソルブアセテートより再結することにより目的物を11.2g(収率63%)を得た。なお目的物の構造は¹H-NMR測定(ブルカー*

元素分析	C	H	S
実測値(重量%)	44.43	6.38	16.84
理論値(重量%)	44.67	6.16	17.03

(ただし、理論値はC₁₄H₂₃O₄S₂F₃(MW378.4485)に対する計算値)

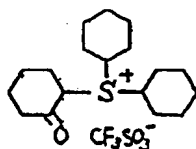
分解開始温度: 142℃

(実施例2)

ジシクロヘキシル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナートの合成

【0044】

【化7】



元素分析	C	H	S
実測値(重量%)	51.58	6.75	14.74
理論値(重量%)	51.33	7.03	14.42

(ただし、理論値はC₁₉H₃₁O₄S₂F₃(MW444.5667)に対する計算値)

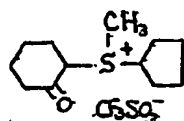
分解開始温度: 185℃

(実施例3)

シクロペンチルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナートの合成

【0046】

【化8】



【0047】実施例1と同様にして、ただし、2-(シクロヘキシルメルカプト)シクロヘキサノンに代えて2

*社製AMX-400型NMR装置)、IR測定(島津製作所製IR-470)、元素分析等で確認した。

融点: 91-93℃

¹H-NMR(CDCl₃、内部標準物質:テトラメチルシラン): δ(ppm) 1.22-1.35(m, 1H)、1.40-1.78(m, 6H)、1.84-2.27(m, 8H)、2.54-2.64(m, 2H)、2.70-2.80(m, 1H)、2.81(s, 1.5H)、2.92(s, 1.5H)、3.62(tt, 0.5H)、3.73(tt, 0.5)、5.17(t, 0.5H)、5.18(t, 0.5H)
IR(KBr錠剤, cm⁻¹) 2950、2870(ν_{C-H})、1710(ν_{C=O}) 1450(ν_{C-H})、1276、1256(ν_{C-F})、1148、1034(ν_{S-O})

※【0045】実施例1と同様にして、ただしヨウ化メチルに代えてヨウ化シクロヘキシルを用いて合成した(収率16%)

融点: 172-174℃

¹H-NMR(CDCl₃、内部標準物質:テトラメチルシラン): δ(ppm) 0.97-2.3(m, 24H)、2.33-2.80(m, 4H)、3.97-4.47(m, 2H)、5.20-5.35(m, 1H)

IR(KBr錠剤, cm⁻¹) 2932、2860、(ν_{C-H})、1700(ν_{C=O}) 1444(ν_{C-H})、1276、1256(ν_{C-F})、1168、1050(ν_{S-O})

-(シクロペンチルメルカプト)シクロヘキサノンを用いて合成した(収率93%、オイル)。

¹H-NMR(CDCl₃、内部標準物質:テトラメチルシラン): δ(ppm) 1.50-2.50(m, 14H)、2.51-2.80(m, 2H)、2.85(s, 1.5H)、2.95(s, 1.5H)、3.67-4.23(m, 1H)、4.87-5.37(m, 1H)

IR(KBr錠剤, cm⁻¹) 2950、2880(ν_{C-H})、1710(ν_{C=O})、1448、1424(ν_{C-H})、1264(ν_{C-F})、1156、1030(ν_{S-O})

15

元素分析	C	H
実測値 (重量%)	43.02	6.65
理論値 (重量%)	42.84	6.81

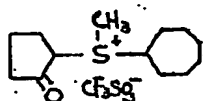
(ただし、理論値はC₁₃H₂₁O₄S₂F₃ (MW362.4217) に対する計算値)

(実施例4)

シクロヘプチルメチル (2-オキシシクロペンチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナートの合成

[0048]

[化9]



[0049] 実施例1と同様にして、ただし、2-(シクロヘキシルメルカプト) シクロヘキサノンに代えて2-(シクロヘプチルメルカプト) シクロペンタノンを用いて合成した (収率 20%)

融点: 97-99℃

元素分析	C	H
実測値 (重量%)	44.20	6.21
理論値 (重量%)	44.67	6.16

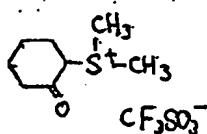
(ただし、理論値はC₁₄H₂₃O₄S₂F₃ (MW376.4485) に対する計算値)

(実施例5)

ジメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナートの合成

[0050]

[化10]



[0051] 実施例1と同様にして、ただし、2-(シクロヘキシルメルカプト) シクロヘキサノンに代えて2-(メチルメルカプト) シクロヘキサノンを用いて合成した (収率 96%、オイル)。

¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン): δ (ppm) 1.47-2.83 (m, 8H)、2.92 (s, 3H)、3.02 (s, 3H)、4.70-5.30 (m, 1H)
IR (KBr錠剤, cm⁻¹) 2948, 2972 (νC-H)、1710 (νC=O)、1450, 1428 (νC-H)、1264 (νC-F)、1160, 1030 (νSO₃)

元素分析	C	H
実測値 (重量%)	35.46	5.23
理論値 (重量%)	35.06	4.90

(ただし、理論値はC₉H₁₅O₄S₂F₃ (MW30

16

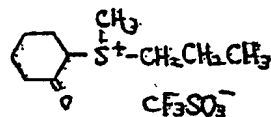
8.3303) に対する計算値)

(実施例6)

メチルプロピル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナートの合成

[0052]

[化11]



10

[0053] 実施例1と同様にして、ただし、2-(シクロヘキシルメルカプト) シクロヘキサノンに代えて2-(プロピルメルカプト) シクロヘキサノンを用いて合成した (収率 88%、オイル)。

¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン): δ (ppm) 1.13 (t, 1.5H)、1.14 (t, 1.5H)、1.65-2.05 (m, 5H)、2.08-2.25 (m, 2H)、2.57-2.71 (m, 3H)、2.87 (s, 1.5H)、2.97 (s, 1.5H)、3.19-3.40 (m, 2H)、5.13-5.18 (m, 1H)

IR (KBr錠剤, cm⁻¹) 2940, 2880 (νC-H)、1710 (νC=O)、1448, 1424 (νC-H)、1260 (νC-F)、1156, 1030 (νSO₃)

元素分析	C	H
実測値 (重量%)	39.56	5.86
理論値 (重量%)	39.28	5.69

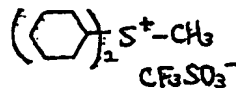
(ただし、理論値はC₁₁H₁₉O₄S₂F₃ (MW336.3839) に対する計算値)

(実施例7)

ジシクロヘキシルメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナートの合成

[0054]

[化12]



30

[0055] 実施例1と同様にして、但し、2-(シクロヘキシルメルカプト) シクロヘキサノンに代えてジシクロヘキシルスルフィドを用いて合成した (収率 73%)。

融点: 52-54℃

¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン): δ (ppm) 1.07-2.40 (m, 20H)、2.82 (s, 3H)、3.37-3.97 (m, 2H)

IR (KBr錠剤, cm⁻¹) 2940, 2860 (νC-H)、1446 (νC-H)、1261

17

(νC-F)、1148, 1030 (νS₀₃)

元素分析	C	H
実測値 (重量%)	46.85	6.86
理論値 (重量%)	46.99	6.95

(但し、理論値はC₁₄H₂₅O₃S₂F₃ (MW362.4649) に対する計算値)

分解開始温度: 164℃

(実施例8)

アルキルスルホニウム塩含有樹脂膜の透過率の測定

以下の成膜操作および解像実験はイエローランプ下でおこなった。エチルセルソルブアセテート6gにポリ(メチルメタクリレート) (アルドリッチ・ケミカル・カンパニー社製、平均分子量12,000、以後PMMAと略す) 1.5gと実施例1ないし実施例7で得られたアルキルスルホニウム塩0.079gを溶解し、さらに孔径0.2μmのメンブレンフィルターでろ過し、得られたろ液を3インチ石英基板上に回転塗布し、ホットプレート上で、100℃、120秒バークをおこなった。この操作で膜厚約1μmの薄膜を得た。得られた膜の透過率の波長依存性を島津製作所のUV-365型紫外可視分光光度計を用いて測定した。結果を図1に示す。なお比較例としてPMMA単独の膜とアルキルスルホニウム塩の代わりに既知化合物であるトリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート (以後TPSと略す) を用いた場合の同一条件での測定スペクトルを併せて示す。

【0056】本実施例の結果から、TPS含有PMMA膜では波長220nm以下領域では透過率が極端に減少しているが、本発明の含有成分である実施例1ないし7のアルキルスルホニウム塩では高い透過率を保持しており、これらの化合物は、露光波長220nm以下のリソグラフィ用化学増幅型レジストの材料として有効であることが示された。

【0057】(実施例9) ArFエキシマレーザ光(193nm)を照射した場合のアルキルスルホニウム塩を含有するPMMA膜(膜厚1.0μm)の光酸発生量およびその効率を測定した。用いた光酸発生剤は実施例1ないし7で示した化合物である。アルキルスルホニウム塩は、PMMAに対し5重量%含有させた。3インチシリコンウェハー上に実施例8と同様の膜を形成し、中心波長が193.3nmのArFエキシマレーザ(ルモニクス社製EX-700)光をこの薄膜に照射した。このとき露光量は40mJ・cm⁻²、露光面積は20cm²である。照射後、薄膜をアセトニトリルに溶解し、その溶液をテトラブプロモフェノールブルーのナトリウム塩を含むアセトニトリル溶液に加え、可視吸収スペクトルを測定[発生した酸の定量は、アナリティカル・ケミストリー (Analytical Chemistry) 48巻(2号)、450頁~451頁(1976年)に記載されている方法に準じ、619nmの吸光度の変化

18

から決定した] することで発生酸量を定量した。結果を表2に示す。

【0058】

【表2】

酸発生剤	発生酸量/n mol
実施例1	14.0
実施例2	2.0
実施例3	13.2
実施例4	13.5
実施例5	10.9
実施例6	11.0
実施例7	1.0

【0059】上記の結果から本発明の構成要素であるアルキルスルホニウム塩は光酸発生剤として有効であることが示された。さらに、アルキルスルホニウム塩化合物内のケトン基(2-オキソシクロアルキル基)構造が遠紫外光(この場合はArFエキシマレーザ光)による光酸発生効率を高めていることが明らかである。

【0060】(参考例1)

ポリ(トリシクロデカニルメタクリレート-tert-ブチルメタクリレート)の合成
トリシクロデカニルメタクリレート21.80g(0.10mol)とtert-ブチルメタクリレート8.80g(0.05mol)のトルエン溶液120ml中に、アゾイソブチロニトリル0.48g(0.003mol)を溶解させたトルエン溶液10mlを加えた。その後70℃で1時間重合反応させた。反応液を室温まで戻した後、1リットルメタノール中に注加し洗浄した。沈澱物は吸引ろ過により回収した。この洗浄操作を3回繰り返した後、減圧乾燥してポリ(トリシクロデカニルメタクリレート-tert-ブチルメタクリレート)14.52gを白色粉末として得た(収率48.4%)。得られたトリシクロデカニルメタクリレート単位とtert-ブチルメタクリレート単位の割合は65:35であった。この共重合比は¹H-NMR測定により求めた。GPC測定から、平均分子量は53,000(ポリスチレン換算)であった。

【0061】(実施例10)

本発明による感光性樹脂組成物を用いたArF密着露光実験

以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

【0062】下記の組成からなるレジスト材料を調製し

た。

- (a) ポリ(テトラメチルシクロデカニルメタクリレート-tert-ブチルメ
タクリレート) (樹脂: 参考例2の高分子化合物) 2.85g
(b) シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム トリ
フルオロメタンスルホナート (光酸発生剤: 実施例1の化合物)
0.15g
(c) シクロヘキサノン (溶媒) 12.00g

上記混合物を0.2μmのテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。以下にパターン形成方法を説明する(図2参照)。3インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピンコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が0.7μmの薄膜を形成した[図2(a)]。なおこのときの膜厚1μmあたりの透過率は73.2%と、単層レジストとして充分透明性の高いものであった。次に図3に示すように、窒素で充分パージされた簡易露光実験機中に成膜したウェハーを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した[図2(b)]。その後すぐさま100℃、90秒間ホットプレート上でバークし、液温23℃のアルカリ現像液(2.0重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液)で60秒間現像、引き続き60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型*

*のパターンが得られた[図2(c)]。この実験において露光エネルギーが約68.5mJ/cm²のとき0.25μmラインアンドスペースの解像性が得られた。

【0063】(実施例11~17) 実施例2~7で得られた本発明のアルキルスルホニウム塩化合物および1-アダマンチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナートをそれぞれ酸発生剤とした以外は、実施例1と同様にしてレジスト材料を調製し、実施例10と同様にしてパターン形成をおこなった。実験条件及び結果を表3に示す。

【0064】実施例9に示した酸発生効率(同一露光量での酸発生量)に基づき、レジスト中の光酸発生剤の含有量は、充分パターン解像ができる量とした。すなわち、光酸発生効率が低い光酸発生剤は、他に比べ多量に用いた。

【0065】

【表3】

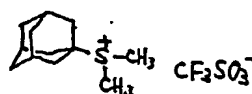
表 3

実施例	酸発生剤	酸発生剤重量 /g	樹脂重量 /g	露光量 /mJ·cm ⁻²	解像性 /μm L/S
11	実施例2	0.60	2.40	75.4	0.40
12	実施例3	0.18	2.82	70.0	0.25
13	実施例4	0.18	2.82	69.5	0.25
14	実施例5	0.21	2.79	88.4	0.25
15	実施例6	0.21	2.79	87.2	0.80
16	実施例7	0.60	2.40	88.5	0.50
17	AdMe ₂ *	0.45	2.15	88.7	0.45

* 1-アダマンチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート
: 文献(D. N. Kevill and S. W. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 108, 1579-1585
(1986))に従い合成したものを用いた。

【0066】

【化13】



【0067】

【発明の効果】以上に説明したことから明らかなように、本発明のアルキルスルホニウム塩を含有成分とする感光性樹脂組成物は、220nm以下の遠紫外領域に対し高い透明性を有し、かつ遠紫外線の露光光に対し高い感度、解像度を示し、220nm以下の遠紫外線を露光光とするフォトリソグとして有用である。更に、本発明の感光性樹脂組成物を用いることで、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

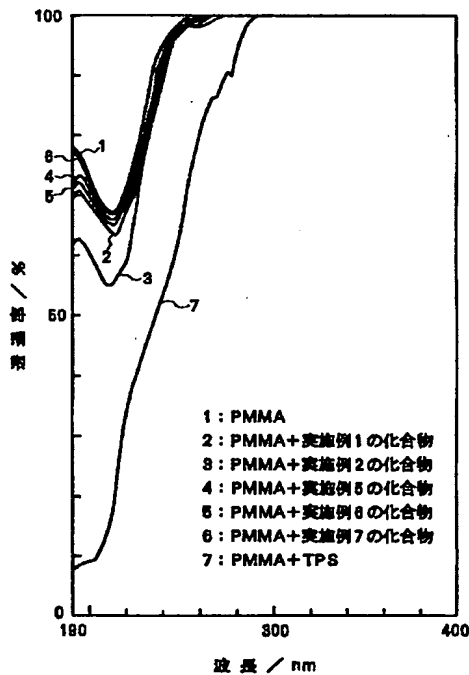
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、2、5、6、7で得られた化合物、またはTPSを含有するPMMA膜、さらにPMMA膜の紫外可視分光光度測定の結果である。

【図2】本発明である感光性樹脂組成物によるポジ型パターン形成方法の工程を示す断面図である。

【図3】実施例9に示した露光実験に用いた簡易露光実

【図1】

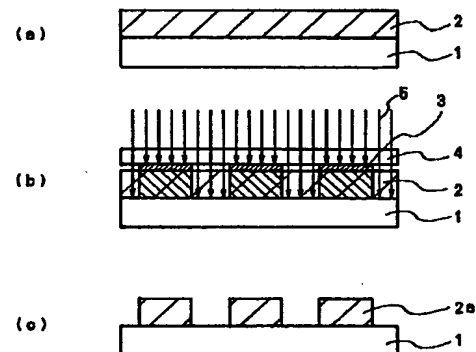


験機の略図である。

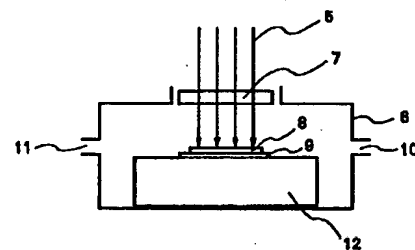
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 感光性樹脂組成物の薄膜
- 3 パターンマスクのクロム材（遮光部）
- 4 パターンマスクの石英板部（透過部）
- 5 ArFエキシマレーザー光
- 6 グローブボックス
- 7 ホモジナイザ
- 10 窒素吸入口
- 11 窒素排気口
- 12 X-Yステージ
- 2a 本発明による樹脂パターン

【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成6年8月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】さらに、微細加工に用いられるレジスト材料には、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化の要求も高まってきている。これは、光源であるエキシマレーザーのガス寿命が短いこと、レーザー装置自

体が高価であるなどの理由から、レーザのコストパフォーマンスの向上を実現する必要があるからである。レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストの開発が、KrFエキシマレーザ用レジストとして詳細に検討されている【例えば、ヒロシ イトー、C. グラント ウィルソン (Grant Willson)、アメリカン・ケミカル・ソサイエティ・シンポジウム・シリーズ (American Chemical Society Symposium Series) 242巻、11頁～23頁 (1984年)】。光酸発生剤とは、光照射により酸を発生させる物質である。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分の光酸発生剤が生成するプロトン酸を、露光後の加熱処理によりレジスト固相内を移動させ、当該酸によりレジスト樹脂などの化学変化を触媒反応的に数百倍～数千倍にも増幅させることである。このようにして光反応効率 (一光子あたりの反応) が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在使用される光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー (Journal * of the Organic Chemistry) 4

3巻、15号、3055頁～3058頁 (1978年) に記載されているJ. V. クリベロ (J. V. Crivello) らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体や、2, 6-ジニトロベンジルエステル類 [T. X. ヌーナン (T. X. Neenan) ら、SPIEプロシーディング (Proceedings of SPIE)、1086巻、2～10頁 (1989年)]、1, 2, 3-トリ (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン [タクミ ウエノら、プロシーディング・オブ・PME' 89 (Proceedings of PME' 89)、講談社、413～424頁 (1990年)] などが報告されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】下記の組成からなるレジスト材料を調整した。

- (a) ポリ (トリシクロデカニルメタクリレート-tert-ブチルメタクリレート) (樹脂: 参考例1の高分子化合物) 2. 85 g
- (b) シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート (光酸発生剤: 実施例1の化合物) 0. 15 g
- (c) シクロヘキサノン (溶媒) 12. 00 g

上記混合物を0. 2 μ mのテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。以下にパターン形成方法を説明する (図2参照)。3インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピンコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が0. 7 μ mの薄膜を形成した [図2 (a)]。なおこのときの膜厚1 μ mあたりの透過率は73. 2%と、単層レジストとして充分透明性の高いものであった。次に図3に示すように、窒素で充分バージされた簡易露光実験機中に成膜したウェハを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、※

※そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した [図2 (b)]。その後すぐさま100℃、90秒間ホットプレート上でバークし、液温23℃のアルカリ現像液 (2. 0重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) で60秒間現像、引き続き60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。その結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた [図2 (c)]。この実験において露光エネルギーが約68. 5 mJ/cm² のとき0. 25 μ mラインアンドスペースの解像性が得られた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号
G 03 F 7/039	5 0 1	
7/20	5 0 2	9122-2H
	5 0 5	9122-2H
H 01 L 21/027		

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 長谷川 悦雄
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内